

PAT-NO: JP407325329A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07325329 A  
TITLE: ORGANIC SUPERLATTICE MATERIAL, ITS PRODUCTION  
AND  
ELEMENT USING THAT MATERIAL  
PUBN-DATE: December 12, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
HAMANO, KOJI  
KURATA, TETSUYUKI  
FUCHIGAMI, HIROYUKI  
NOBUTOKI, EIJI  
FUKADA, CHIE  
NAKAO, YUKIYASU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
MITSUBISHI ELECTRIC CORP N/A

APPL-NO: JP06120058

APPL-DATE: June 1, 1994

INT-CL (IPC): G02F001/35, C08F034/00 , C08F034/04 , C09K009/02 ,  
C09K003/00

US-CL-CURRENT: 257/E51.003, 257/E51.012 , 257/E51.027 , 257/E51.052

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a transistor having high carrier mobility and to obtain an optical device excellent in nonlinear optical characteristics by forming at least two kinds of org. thin films and incorporating p-conjugate straight chain oligomers into the base skeleton of molecules which constitute these thin films.

CONSTITUTION: This org. material has a structure of at least two

layers

produced by laminating at least two kinds of org. thin films each having

0.5-100mm film thickness. These org. thin films of at least two kinds consist

of an org. superlattice material containing p-conjugate straight chain

oligomers in the base skeleton of the molecules which constitute the thin film.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-325329

(43)公開日 平成7年(1995)12月12日

(51) Int.Cl. <sup>®</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 02 F 1/35	504			
C 08 F 34/00	MNW			
	34/04	MNW		
C 09 K 9/02	Z			
// C 09 K 3/00	C			

審査請求 未請求 請求項の数16 OL (全25頁)

(21)出願番号	特願平6-120058	(71)出願人	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(22)出願日	平成6年(1994)6月1日	(72)発明者	浜野 浩司 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機 株式会社材料デバイス研究所内
		(72)発明者	蘿田 哲之 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機 株式会社材料デバイス研究所内
		(72)発明者	測上 宏幸 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機 株式会社材料デバイス研究所内
		(74)代理人	弁理士 高田 守

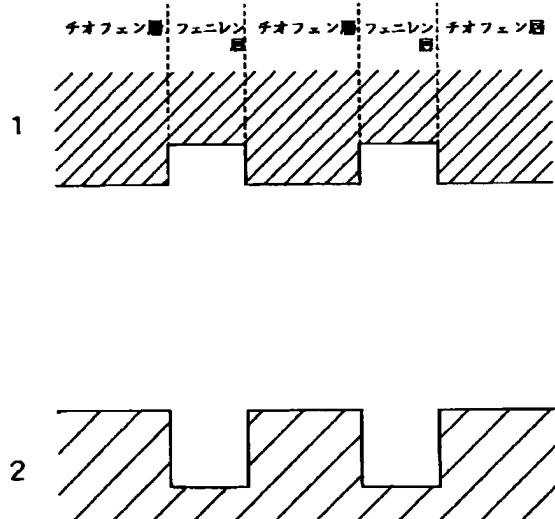
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機超格子材料、その製造方法および該材料を用いた素子

(57)【要約】

【目的】  $\pi$ 共役系直鎖状オリゴマーを用いて有機超格子を作製し、該超格子を用いることにより従来よりも高いキャリヤ移動速度を有するトランジスター、さらには導波路型光変調素子、マッハツェンダー型光スイッチや光双安定素子などの非線形光学特性の優れた光デバイスを提供する。

【構成】  $\pi$ 共役系直鎖状オリゴマーを基本骨格とし、該オリゴマーの2種以上からなる薄膜を2層積層してなる有機超格子材料、その製造方法および該材料を用いた素子。



1

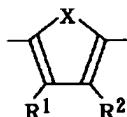
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 膜厚が0.5~100nmの少なくとも2種の有機薄膜を少なくとも2層積層して構成される有機材料において、該少なくとも2種の有機薄膜のいずれにおいても、該薄膜を構成する分子の基本骨格がπ共役系直鎖状オリゴマーを含む有機超格子材料。

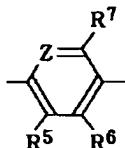
【請求項2】 前記π共役系直鎖状オリゴマーの繰り返し単位が、一般式(I)：

## 【化1】



(I)

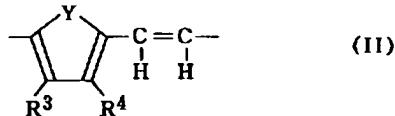
10



(III)

(式中、XはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1~3のアルキル基または炭素数1~3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(I)の1種もしくは2種以上、一般式(II)：

## 【化2】

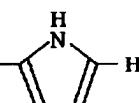
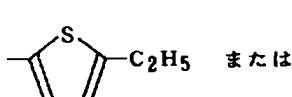
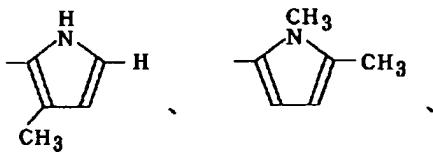
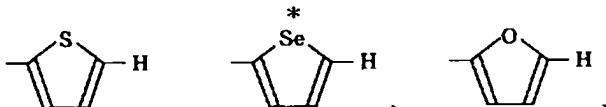


(II)

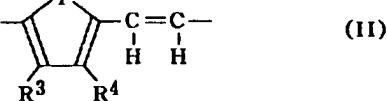
20

(式中、ZはNまたはC-H、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1~3のアルキル基または炭素数1~3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(II)の1種もしくは2種以上からなり、オリゴマーの分子鎖末端がH、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のアルコキシ基、アジド基、フェニル基、

## 【化4】



※

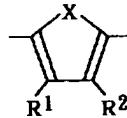


(III)

またはそれらの2種である請求項1記載の有機超格子材料。

【請求項3】 前記π共役系直鎖状オリゴマーが、一般式(I)：

## 【化5】

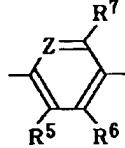


(I)

40

(式中、YはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1~3のアルキル基または炭素数1~3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(II)の1種もしくは2種以上または一般式(III)：

## 【化7】



(III)

(式中、XはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1~3のアルキル基または炭素数1~3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(I)の1種もしくは2種以上、一般式(II)：

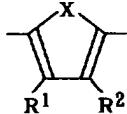
## 【化6】

3

(式中、ZはNまたはC-H、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1~3のアルキル基または炭素数1~3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(I I I)の1種もしくは2種以上のうちの2種の芳香族分子団からなる交互共重合体である請求項2記載の有機超格子材料。

【請求項4】 前記π共役系直鎖状オリゴマーが、一般式(I) :

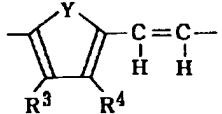
【化8】



(I)

(式中、XはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1~3のアルキル基または炭素数1~3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(I)の1種もしくは2種以上、一般式(I I) :

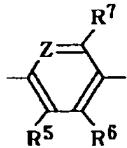
【化9】



(II)

(式中、YはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1~3のアルキル基または炭素数1~3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(I I)の1種もしくは2種以上、または一般式(I I I) :

【化10】

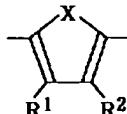


(III)

(式中、ZはNまたはC-H、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1~3のアルキル基または炭素数1~3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(I I I)の1種もしくは2種以上のうちの2種の芳香族分子団からなるブロック共重合体である請求項2記載の有機超格子材料。

【請求項5】 前記π共役系直鎖状オリゴマーが、一般式(I) :

【化11】



(I)

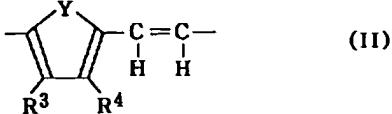
(式中、XはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1~3のアルキル基または炭素数1~3のアルコキシ

50 【化16】

4

基)で示される芳香族分子団(I)の1種もしくは2種以上、一般式(I I) :

【化12】



(II)

(式中、YはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数

10 1~3のアルキル基または炭素数1~3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(I I)の1種もしくは2種以上または一般式(I I I) :

【化13】



(III)

(式中、ZはNまたはC-H、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一

20 かまたは異なり、それぞれH、炭素数1~3のアルキル基または炭素数1~3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(I I I)の1種もしくは2種以上のうちの單一芳香族分子団からなり、有機超格子を構成する基本薄膜が該單一芳香族分子団のπ共役系直鎖状オリゴマーの2種以上からなる混合薄膜であり、該基本薄膜と組成比の異なる1または2以上の薄膜を積層することにより構成されてなる請求項1記載の有機超格子材料。

【請求項6】 前記π共役系直鎖状オリゴマーが、一般式(I) :

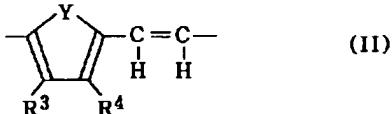
30 【化14】



(I)

(式中、XはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1~3のアルキル基または炭素数1~3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(I)の1種もしくは2種以上、一般式(I I) :

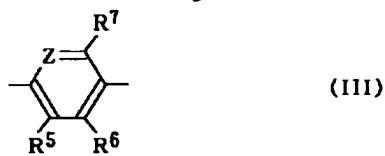
40 【化15】



(II)

(式中、YはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1~3のアルキル基または炭素数1~3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(I I)の1種もしくは2種以上または一般式(I I I) :

5



(式中、ZはNまたはC-H、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(III)のうちの異種の芳香族分子団からなり、有機超格子を構成する基本薄膜が該異種芳香族分子団のπ共役系直鎖状オリゴマーの2種以上からなる混合薄膜であり、該基本薄膜と組成比の異なる1または2以上の薄膜を積層することにより構成されてなる請求項1記載の有機超格子材料。

【請求項7】前記有機薄膜層がいずれもπ共役系直鎖状オリゴマーの結晶からなる請求項1～6のいずれかに記載の有機超格子材料。

【請求項8】前記2種以上の有機薄膜層において、異なる組成を有する有機薄膜層の格子定数の差が10%以内である請求項1～7のいずれかに記載の有機超格子材料。

【請求項9】前記有機薄膜層が、該有機薄膜層内の該π共役系直鎖状オリゴマーの分子間を重合または架橋させて高分子量化させたものからなる請求項1～8のいずれかに記載の有機超格子材料。

【請求項10】前記有機薄膜層が、有機薄膜層界面に存在する該π共役系直鎖状オリゴマーに化学反応を誘起させ、薄膜間の該π共役系直鎖状オリゴマーを重合させたものからなる請求項1～8のいずれかに記載の有機超格子材料。

【請求項11】前記有機薄膜層に外部からの光、放射線または電子線を照射し、光化学反応を誘起させて該有機薄膜層内の分子間を重合または架橋させて高分子量化させてなる請求項9記載の有機超格子材料の製造方法。

【請求項12】前記有機薄膜層に外部からの光、放射線または電子線を照射し、光化学反応を誘起させて薄膜間にないし薄膜内のπ共役系直鎖状オリゴマーを重合させてなる請求項10記載の有機超格子材料の製造方法。

【請求項13】基板と請求項1～10のいずれかに記載の有機超格子材料とからなる高速トランジスタ。

【請求項14】基板と請求項1～10のいずれかに記載の有機超格子材料とからなる光変調素子。

【請求項15】基板と請求項1～10のいずれかに記載の有機超格子材料とからなる光スイッチング素子。

【請求項16】基板と請求項1～10のいずれかに記載の有機超格子材料とからなる光双安定素子。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非線形光学材料や電子材料として用いられる有機超格子材料、その製造方法お

6

より該材料を用いた電子デバイスおよび光デバイスに関する。

#### 【0002】

【従来の技術】超高速トランジスタなどの高機能性を有する電子デバイス、レーザなどの光電子デバイス、光の変調やスイッチングを行う光制御デバイスには、その必要な材料機能を有する新材料が必要である。その新材料には天然では存在しない材料である超格子材料が有効であることが広く認識され、主に化合物半導体においてその材料開発が行われている。

【0003】この超格子材料とは、層ごとにその物性が変化する薄膜を多層に積み重ねることによって新たな物性が発現する材料のことであり、これまでに波長が制御された量子井戸レーザや超高速トランジスタなどがこの材料を用いることにより実現されている。これらの超格子材料における物性発現の原理、基本的な設計の考え方、必要な作製技術については、「半導体超格子の物理と応用」1～129頁(日本物理学会編、培風館発行(1984年))に記載されている。

【0004】材料を超格子化することによって発現する現象の基本は、通常3次元に広がっている電子や正孔を表す電子状態を人工的に作製したボテンシャルである量子井戸に閉じこめることによるエネルギー準位の量子化と複数の量子井戸の間で起こる共鳴効果である。また、作製技術としては膜厚が原子分子オーダーの厚みで制御され、乱れのない結晶構造や精巧な異種材料界面が必要なことから、分子線エピタキシー法(MBE)や有機金属化学気相堆積法(MOCVD)が通常用いられている。

【0005】しかし、通常の化合物半導体を用いた超格子材料ではその構成材料に制限があり、物性的にも設計に限界があるため、全く新規な材料系として原材料に有機化合物を用いた有機超格子材料が提案されている。有機化合物をその構成材料として用いることにより、新規な超格子材料がえられる可能性が広がると考えられている。この有機超格子に関する研究開発は、まだ結についたばかりであり、その実現例は非常に少ない。

【0006】図16は実際に作製されている有機超格子の従来例の断面図である。これは典型的な平面型π共役系化合物であるペリレン誘導体とナフタレン誘導体を原料として用い、有機分子線蒸着法により作製したものである。「アプライド・フィジックス・レターズ」第56巻第7号674頁(アメリカ物理学会発行(1989年))、図16において70は基板である石英基板層、71はペリレン誘導体薄膜層、72はナフタレン誘導体薄膜層である。その材料においては吸収スペクトルがわずかにシフトしていることから量子効果が発現していることを報告している。また、イシタニラは平面型π共役系化合物である水素化テトラフェニルポルフィリンと亜鉛テトラフェニルポルフィリンからなる有機超格子材料

を作製し、報告している。（「ジャーナル・オブ・アプライドフィジックス」第73巻第6号2826頁（1993年））。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来の有機超格子材料はたとえば以上のように構成されており、吸収スペクトルのシフトも観測されているが、その物性が大きく向上するなどの効果は観測されていないという問題点があった。本来、有機超格子の実現によって実現が期待される物性の変化、たとえば電気伝導度の向上や非線形光学定数の増大が観測されていないことの理由としては、それらの超格子が要求される物性に対して最適な材料設計がなされていないことがあげられる。

【0008】現在、有機超格子を作製するための方法としては、有機分子線蒸着法が最も一般的に用いられているが、この作製方法は現時点においても研究開発段階にあり、適用できる材料が限定されている。したがって、現時点では分子線蒸着可能な材料の組み合わせで超格子を作製しており、それは多層薄膜であるが新規な物性を発現する本来の超格子材料ではないのが現状である。このように従来の有機超格子材料においては、超格子作製のための材料設計に基づく構成材料の選定が行われていない。すなわち、超格子材料設計に必要な構成材料の物性であるバンド構造、誘電率、屈折率、導電率、電子親和力、イオン化ボテンシャルなどを自在に設定可能である材料の設計が必要であるという問題点があった。

【0009】また、薄膜構造の点においても材料の結晶性が低いために、一つの層の中で電子状態が広がっていない、あるいはその電子励起に周期的秩序に基づくコヒーレンスがないなどの問題点があった。超格子材料において、電子や正孔に対して量子井戸への閉じこめ効果や井戸間の共鳴を効率的に起こさせるためには、その電子状態に空間的な広がりが形成されていることが必要である。このような電子状態を発現させるためには、個々の分子の電子状態が充分に相互作用してバンド構造を形成することが必要であり、空間的な構造として周期的な長距離秩序、すなわち結晶性が必要である。

【0010】また、量子井戸の形成や井戸間の共鳴を誘起するために必要な異種材料の間でスムーズでしかもその物性値が急激に変化している界面が形成されていないという問題点があった。そのためには界面を形成する材料が結晶性であり、しかもその間に格子定数の整合性が必要である。

【0011】また作製した有機超格子の構造安定性がわるいという問題点があった。

【0012】さらに、有機超格子材料を用いた高速トランジスタは、現状では全くえられていない。

【0013】さらに、有機超格子材料を用いた光変調素子は、現状では全くえられていない。

【0014】さらに、有機超格子材料を用い、高速スイ

ッティングが可能でそのスイッチ比の大きい光スイッチング素子は、現状では全くえられていない。

【0015】さらに、有機超格子材料を用い、高速応答が可能で入力光の強度に対して双安定性を示す論理デバイスは、現状では全くえられていない。

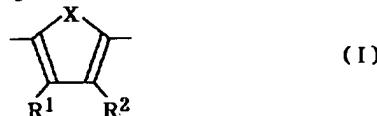
【0016】

【課題を解決するための手段】本発明における第1の発明は、膜厚が0.5～100mmの少なくとも2種の有機薄膜を少なくとも2層積層して構成される有機材料において、該少なくとも2種の有機薄膜のいずれにおいても、該薄膜を構成する分子の基本骨格がπ共役系直鎖状オリゴマーを含む有機超格子材料に関する。

【0017】本発明における第2の発明は、前記π共役系直鎖状オリゴマーの繰り返し単位が、一般式(I)：

【0018】

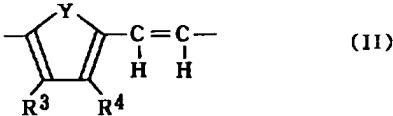
【化17】



(式中、XはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(I)の1種もしくは2種以上、一般式(II)：

【0019】

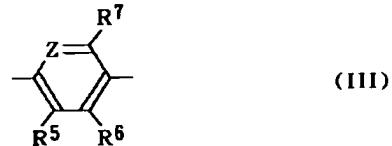
【化18】



(式中、YはS、-CH=CH-、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(II)の1種もしくは2種以上、または一般式(III)：

【0020】

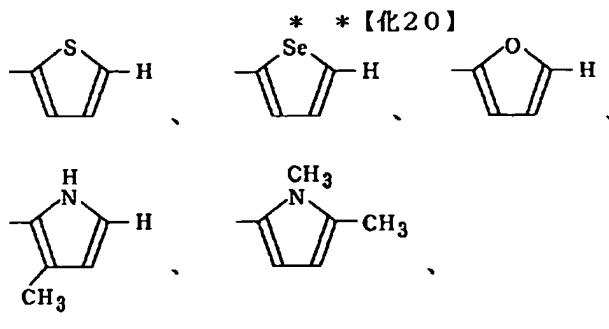
【化19】



(式中、ZはNまたはC-H、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(III)の1種もしくは2種以上からなり、オリゴマーの分子鎖末端がH、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、アジド基、フェニル基、

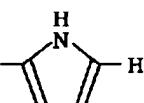
9

【0021】



10

\* 【化20】



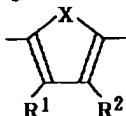
※る。

またはそれらの2種であるものに関する。

【0022】本発明における第3の発明は、前記π共役系直鎖状オリゴマーが、一般式(I)：

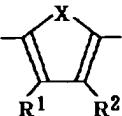
【0023】

【化21】



(I)

20

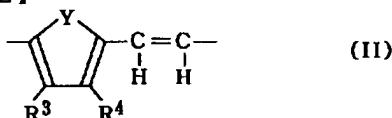


(I)

(式中、XはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(I)の1種もしくは2種以上、一般式(II)：

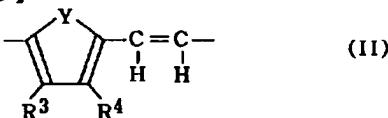
【0024】

【化22】



(II)

30

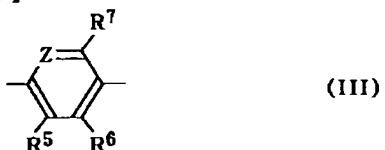


(II)

(式中、YはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(II)の1種もしくは2種以上または一般式(III)：

【0025】

【化23】



(III)

40 【化26】



(III)

(式中、ZはNまたはC-H、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(III)の1種もしくは2種以上のうちの2種の芳香族分子団からなる交互共重合体であるものに関する※50

(式中、ZはNまたはC-H、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(III)の1種もしくは2種以上のうちの2種の芳香族分子団からなるブロック共重合体であるものに

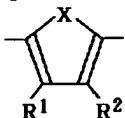
11

関する。

【0030】本発明における第5の発明は、前記 $\pi$ 共役系直鎖状オリゴマーが、一般式(I)：

【0031】

【化27】

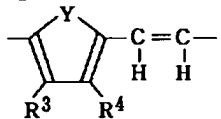


(I)

(式中、XはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(I)の1種もしくは2種以上、一般式(II)：

【0032】

【化28】

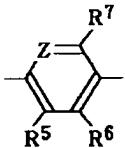


(II)

(式中、YはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(II)の1種もしくは2種以上、または一般式(III)：

【0033】

【化29】



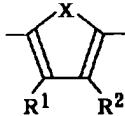
(III)

(式中、ZはNまたはC-H、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(III)の1種もしくは2種以上のうちの单一芳香族分子団からなり、有機超格子を構成する基本薄膜が該单一芳香族分子団の $\pi$ 共役系直鎖状オリゴマーの2種以上からなる混合薄膜であり、該基本薄膜と組成比の異なる1または2以上の薄膜を積層することにより構成されてなるものに関する。

【0034】本発明における第6の発明は、前記 $\pi$ 共役系直鎖状オリゴマーが、一般式(I)：

【0035】

【化30】



(I)

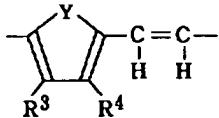
(式中、XはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、

10

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(I)の1種もしくは2種以上、一般式(II)：

【0036】

【化31】

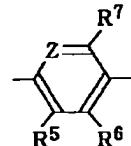


(II)

(式中、YはS、N-H、N-CH<sub>3</sub>、SeまたはO、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基)で示される芳香族分子団(II)の1種もしくは2種以上または一般式(III)：

【0037】

【化32】



(III)

20

(式中、ZはNまたはC-H、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一かまたは異なり、それぞれH、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基)で示される芳香族化合物(III)のうちの異種の芳香族分子団からなり、有機超格子を構成する基本薄膜が該異種芳香族分子団の $\pi$ 共役系直鎖状オリゴマーの2種以上からなる混合薄膜であり、該基本薄膜と組成比の異なる1または2以上の薄膜を積層することにより構成されてなるものに関する。

30

【0038】本発明における第7の発明は、前記有機薄膜層がいずれも $\pi$ 共役系直鎖状オリゴマーの結晶からなるものであるものに関する。

【0039】本発明における第8の発明は、前記2種以上の有機薄膜層において、異なる組成を有する有機薄膜層の格子定数の差が10%以内であるものに関する。

40

【0040】本発明における第9の発明は、前記有機薄膜層が、該有機薄膜層内の前記 $\pi$ 共役系直鎖状オリゴマーの分子間を重合または架橋させて高分子量化させたものであるものに関する。

【0041】本発明における第10の発明は、前記有機薄膜層が、有機薄膜層界面に存在する前記 $\pi$ 共役系直鎖状オリゴマーに化学反応を誘起させ、薄膜間の該 $\pi$ 共役系直鎖状オリゴマーを重合させたものであるものに関する。

50

【0042】本発明における第11の発明は、前記有機薄膜層に外部からの光、放射線または電子線を照射し、光化学反応を誘起させて該有機薄膜層内の分子間を重合または架橋させて高分子量化させることに関する。

13

【0043】本発明における第12の発明は、前記有機薄膜層に外部からの光、放射線または電子線を照射し、光化学反応を誘起させて薄膜間ないし薄膜内の前記π共役系直鎖状オリゴマーを重合させることに関する。

【0044】さらに、本発明における第13の発明は、基板と前記有機超格子材料とからなる高速トランジスタに関する。

【0045】さらに、本発明における第14の発明は、基板と前記有機超格子材料とからなる光変調素子に関する。

【0046】さらに、本発明における第15の発明は、基板と前記有機超格子とからなる光スイッチング素子に関する。

【0047】さらに、本発明における第16の発明は、基板と前記有機超格子材料とからなる光双安定素子に関する。

【0048】

【実施例】本発明における第1の発明での有機超格子材料の基本となるπ共役系直鎖状オリゴマー材料としては、前記一般式(I)、(II)または(III)の1種または2種以上の芳香族分子団から構成されればよい。直鎖状オリゴマーを構成する該分子団の数としては、特に制限はないが、室温で固体状態であることや、充分なπ共役電子の広がりを有するという観点からは、3個以上が好ましい。また、作製する薄膜の構造を制御すること、混合薄膜を形成したときには構成する2種以上のπ共役系直鎖状オリゴマーの空間的な形状や大きさが同程度であることが望ましいこと、原料の合成の上で前記分子団数が増加すると分子量分散が生じやすくまた分離も容易でないことなどの観点から、用いるπ共役系直鎖状オリゴマーの分子団数は10個以下が好ましい。

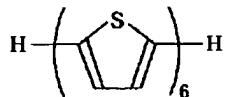
【0049】さらに、合成の容易さ、π共役電子の充分な広がり、室温での材料の取扱いやすさ、薄膜作製時の構造制御性などを総合的に考慮すると、5個から8個の前記分子団数を有するπ共役系直鎖状オリゴマーが好ましい。

【0050】その典型的な例を示す。

【0051】たとえば

【0052】

【化33】



で示されるチオフェン環をπ共役系直鎖状に結合されたオリゴチオフェンの6量体(化合物(1))と、

【0053】

【化34】

10 で示されるベンゼン環を直鎖状に結合させたオリゴフェニレンの6量体(化合物(2))からなる積層薄膜の膜厚方向に対するエネルギー準位図を図1に示す。図1において1は伝導帯、2は価電子帯を示す。図1からこの積層膜はタイプIの超格子であることがわかる。この超格子の分類については「半導体超格子の物理と応用」2～4頁(日本物理学会編、培風館発行(1984年))に記載されている。超格子系の伝導帯の電子あるいは価電子帯のホールが感じるポテンシャルは近似的に井戸型ポテンシャルで表され、本実施例においては、伝導帯の底のエネルギーが低いオリゴチオフェンが井戸に、高いオリゴフェニレンが障壁になる。障壁の高さは2つの半導体のヘテロ界面での伝導帯、価電子帯におけるエネルギーバンドの不連続の大きさに相当する。ここで井戸であるオリゴチオフェンの厚さが障壁であるオリゴフェニレンの厚さに比べて充分大きいばあい、電子は障壁を越えることができないために井戸付近に局在化する。その結果、電子はオリゴチオフェン層に閉じ込められ、電子は特定の空間内に束縛されるためにその状態密度は量子化される。その結果、バルクのばあいでは見られない量子効果が発現する。

20 【0054】図1に示した量子井戸様の電子状態を有する有機超格子は、主に有機分子線蒸着法、有機イオンクラスター・ビーム蒸着法などの真空蒸着法、電解重合法、ラングミアーブロジェット(Langmuir-Blodgett)法などにより製造可能である。

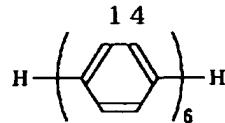
【0055】本発明における基板としては、石英板、スライドガラスなどのアモルファス基板、臭化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどのアルカリハライド単結晶板、シリコンウェハなどおよびこれらの基板に金、銀、アルミニウムなどの金属を蒸着させた板などがあげられる。

30 【0056】本発明における有機薄膜の膜厚は、0.5～100nm好ましくは0.5～10nmであり、該膜厚が0.5nm未満では分子の大きさより小さくなるため製造不可能であり、100nmを超えると薄膜化による特異的な物性が発現しない傾向がある。

【0057】本発明における有機薄膜は少なくとも2種を用いるが好ましく、2～4種を用いるのが新規な物性発現の点からさらに好ましい。

40 【0058】本発明における有機薄膜は少なくとも2層積層することが好ましく、2～5層用いるのが特性を有効に発現させる点からさらに好ましい。

【0059】この発明においては、超格子材料の構成分子にπ共役系直鎖状オリゴマーを用いるので、ポリマー50 を用いるばあいに起こる分子量の分散に起因する特性の



15

悪化を抑えることができ、また種々の材料の組み合わせによる基本構成膜の材料物性を設計することができ、これによってπ電子の効果を有効に利用した有機超格子の材料設計および製造を可能にすることができる。

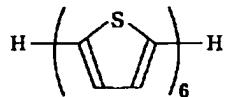
【0060】本発明における第2の発明でのπ共役系直鎖状オリゴマーとは、前記一般式(I)、(II)または(III)で示される芳香族分子團(I)、(II)または(III)が好適に用いられる。

【0061】前記超格子材料の基本骨格に前記一般式(I)、(II)または(III)で示される芳香族分子團で構成されるπ共役系直鎖状オリゴマーを用いることによって、薄膜材料の基本物性であるバンド構造、導電率、誘電率、屈折率、電子親和力、イオン化ポテンシャルなどを自由に制御でき、従来よりも広い有機超格子の材料設計を可能にすることができる。

【0062】前記一般式(I)の好ましい具体例としては、たとえば

【0063】

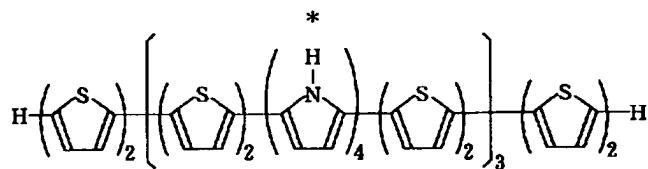
【化35】



などがあげられる。

【0064】前記一般式(II)の好ましい具体例としては、たとえば

【0065】



などがあげられる。

【0071】本発明における第5および第6の発明において、前記π共役系直鎖状オリゴマーの基本骨格に前記一般式(I)、(II)または(III)のうちの基本となる芳香族部分が単一成分であるかまたは単一成分にアルキル基またはアルコキシ基が結合したホモオリゴマーを用いるか、あるいは異種の成分のコオリゴマーを用い、基本構成薄膜が2種以上のホモオリゴマーまたはコオリゴマーの混合膜であり、これらを交互に積層することによって薄膜の物性であるバンド構造、導電率、誘電率、屈折率、電子親和力、イオン化ポテンシャルなどを自由に制御でき、従来よりも有機超格子の設計を広く可能にすることができる。

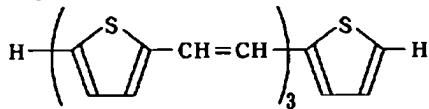
【0072】また、前記単一成分からなるオリゴマーを2種以上用いる混合薄膜は、価電子帯と伝導帯の相対エネルギーの違いの点から、たとえば

【0073】

【化39】

16

\*【化36】

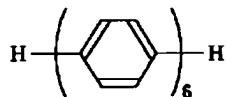


などがあげられる。

【0066】前記一般式(III)の好ましい具体例としては、たとえば

【0067】

10 【化37】



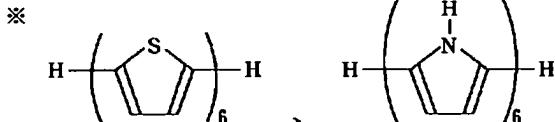
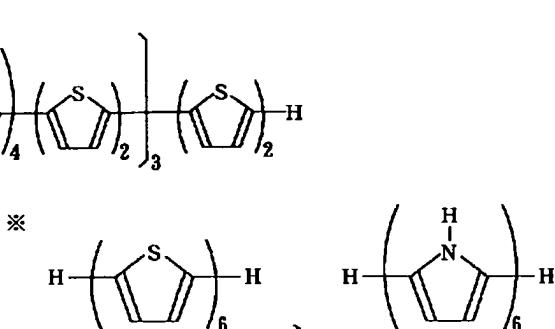
などがあげられる。

【0068】本発明における第3および第4の発明において、前記π共役系直鎖状オリゴマーを構成する分子團が前記一般式(I)、(II)または(III)で示される芳香族のうちの2種の成分からなる交互共重合体またはブロック共重合体を用いることにより、材料の物性が分子全体にわたって均一となるなどランダム共重合体ではえられない基本物性の制御を可能とすることができ、有機超格子の材料設計を可能にすることができる。

【0069】交互共重合体の好ましい具体例としては、

【0070】

【化38】



の組合せが好ましい。

【0074】また、前記組成比の異なる複数の薄膜を積層するばあい、効果的に井戸層を形成させる点から、たとえば上記化合物を80:20と20:80とする組合せが好ましい。

【0075】本発明における第7の発明においては、前記有機薄膜を構成分子とする基本分子に前記π共役系直鎖状オリゴマーを用い、その構造を結晶性としたのでその有機薄膜内の電子状態が広がった状態となり、超格子構造を作製したときに量子閉じこめ効果を有効に誘起させることができ、超格子構造の効果を効果的に発現させうことができる。

\*50 【0076】前記、結晶をうるには急峻な組成変化をう

17

る点から分子線蒸着法やイオンビーム蒸着法などのドライプロセスにより製膜するのが好ましい。

【0077】本発明における第8の発明では、前記基本構成薄膜の異種材料間の界面の格子定数の差を10%以内にしたので、界面でのエピタキシャル成長、歪みエピタキシャル成長を可能とし、格子の位相整合をとることにより、材料の空間的な構造に空隙を生じたり、電子のバンド構造に大きな障壁を生じたりすることのない有機超格子が作製可能である。

【0078】本発明における第9の発明において、前記π共役系直鎖状オリゴマーの分子間を重合させるには光化学反応により重合させる点から分子末端に光活性な置換基を結合すればよく、また架橋させるには光化学反応により架橋させる点から分子鎖中に反応活性な置換基を結合すればよい。なお、前記重合または架橋後の高分子の分子量は量子効果発現や材料の安定性の点から200～10000が好ましい。

【0079】本発明における第10の発明において前記オリゴマーに化学反応を起こさせて重合し異種薄膜界面を連続化するのは、単独の層に比べて超格子構造の安定化の点で好ましく、重合後の分子量は200～10000であるのが材料安定化の点から好ましい。

【0080】また、本発明における第11の発明において、重合または架橋する方法としては光、放射線または電子線を前記オリゴマーに照射すればよいが、材料に形態変化を誘起させない点から照射エネルギー強度は1メガワット以下が好ましい。

【0081】前記第9および第11の発明においては、基本構成薄膜内のπ共役系直鎖状オリゴマーに外部からの光、放射線または電子線を照射して分子内で化学反応を誘起させて重合または架橋されることにより、より広がったバンド構造が形成され、また材料の安定性を高めることができる。

【0082】本発明における第12の発明において前記オリゴマーを重合させる方法としては光、放射線または電子線を照射すればよいが、材料に形態変化を誘起させない点から照射エネルギー強度は1メガワット以下が好ましい。

【0083】本発明における第10および12の発明においては、基本構成薄膜の異種薄膜界面のπ共役系直鎖状オリゴマーに外部からの光、放射線または電子線を照射して界面の異種分子間で化学反応を誘起させ重合させたことにより、異種薄膜界面でのバンド構造が連続となり、また材料の安定性を高めることができる。

【0084】本発明における第13の発明においては、井戸層の膜厚が5～10nm、障壁層の膜厚が10～100nmで交互に10層程度積層させた薄膜を用いることが好ましい。

【0085】前記有機超格子材料を用いて高速トランジスタを作製し、そのデバイス特性であるキャリア移動度

18

の向上を可能としたものである。

【0086】本発明における第14の発明においては、光導波層に超格子材料を用いるため、導波させる光の波長領域において吸収が小さく、かつ、光学的に散乱の小さい化合物を選択し、薄膜化することが好ましい。

【0087】前記有機超格子材料を用いて光変調素子を作製し、そのデバイス特性である変調速度および変調比の向上を可能としたものである。

【0088】本発明における第15の発明においては、光導波路層に超格子材料を用いるため、導波させる光の波長領域において吸収が小さく、かつ、光学的に散乱の小さい化合物を選択し、薄膜化することが好ましい。

【0089】前記有機超格子材料を用いて光スイッチを作製し、そのデバイス特性である変調速度およびスイッチング比の向上を可能としたものである。

【0090】本発明における第16の発明においては、双安定特性を外部レーザー照射によりうるため、照射レーザー波長域に吸収がなく、かつ、光学的に散乱の少ない材料を選択し、薄膜化することが好ましい。

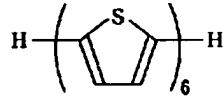
【0091】前記有機超格子材料を用いて光双安定素子を作製し、そのデバイス特性であるしきい光強度値の低減および双安定特性の向上を可能としたものである。

【0092】つぎに、実施例に基づいて本発明の有機超格子材料、その製造方法および該材料を用いた素子を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0093】【実施例1】(有機交互積層膜の作製)

【0094】

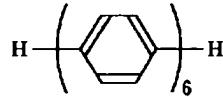
【化40】



で示される化合物(1)および

【0095】

【化41】



で示される化合物(2)の粉末をそれぞれ別の石英るつぼに入れて、真空層内の加熱セルにセットし、さらに20mm×40mm×1mmの合成石英板を真空層内に入れて、真空引きを行なった。

$10^{-9}$ Torrまで真圧度が到達したのち、2つのセルと交互に加熱してともに1A/min以下の堆積速度の条件で、化合物(2)を15nm、化合物(1)を15nmの膜厚になるように基板上に堆積させ、繰返し17層積層させた。なお、第1層は化合物(2)とした。また、本積層膜において、化

50 合物(1)は井戸層、化合物(2)は障壁層となる。

## 【0096】

【実施例2】(オリゴマーを用いた超格子効果)

実施例1で使用した化合物(1)および化合物(2)の粉末をそれぞれ別の石英るつばに入れて、真空槽内の加熱セルにセットし、さらに25mm×40mm×3mmの合成石英板を真空槽内に入れて、真空引きを行なった。10<sup>-9</sup>Torrまで真密度が到達したのち、2つのセルを交互に加熱してともに1Å/min以下の堆積速度の条件で、化合物(2)を10mm、化合物(1)を5nmの膜厚になるように基板上に堆積させ、繰返し10層積層させた。なお第1層は化合物(2)とした。また本積層膜において、化合物(1)は井戸層、化合物(2)は障壁層となる。

【0097】つぎに作製した積層薄膜の紫外可視吸収スペクトルを図2に示す。この図において、横軸は吸収された光のエネルギー(eV)、縦軸は吸光度を示す。また図2の(I)は本実施例で作製した積層膜の吸収スペク

10

\*クトル、(II)は合成石英板上に形成した1000Åの化合物(1)単独膜の吸収スペクトル、(IV)は合成石英板状に形成した500Åの化合物(2)単独膜の吸収スペクトルである。図2中に示されるように、化合物(1)のピークが単独膜のばあいと比べて高エネルギーシフトしており、超格子形成による量子効果が出現していることがわかった。

【0098】[実施例3~33]表1に示すように、一般式(I)、(II)または(III)で示される化合物の組合せを用い、実施例2と同様の方法で積層し、積層膜の吸収スペクトルの測定を行なったところ、いずれのばあいも井戸層の単独膜の吸収ピークより高エネルギーシフトしており、超格子形成による量子効果が出現していることがわかった。

## 【0099】

## 【表1】

I

実施例	井戸層	障壁層
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		

21

表 1

22

実施例	井戸層	障壁層
12	$\text{H}_3\text{C}-\left(\text{---}\right)_8-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\left(\text{---}\right)_8-\text{CH}_3$
13	$\text{H}-\left(\text{---}\right)_6-\text{H}$	$\text{H}-\left(\text{---}\right)_6-\text{H}$
14	$\text{H}_3\text{C}-\left(\text{---}\right)_8-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\left(\text{---}\right)_8-\text{CH}_3$
15	$\text{H}_5\text{C}_2-\left(\text{---}\right)_6-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{H}_5\text{C}_2-\left(\text{---}\right)_8-\text{C}_2\text{H}_5$
16	$\text{H}_7\text{C}_3-\left(\text{---}\right)_6-\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{H}_7\text{C}_3-\left(\text{---}\right)_8-\text{C}_3\text{H}_7$
17	$\text{H}-\left(\text{---}\right)_6-\text{H}$	$\text{H}-\left(\text{---}\right)_6-\text{H}$
18	$\text{H}-\left(\text{---}\right)_6-\text{H}$	$\text{H}-\left(\text{---}\right)_6-\text{H}$

【0101】

\* \* 【表3】

23

24

表 1

実施例	井戸層	障壁層
19	A polymer repeat unit consisting of a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and two nitrogen atoms. Each nitrogen atom is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to a methoxycarbonyl group (-C(=O)CH3). The repeat unit is enclosed in brackets with a subscript of 6.	A polymer repeat unit consisting of a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one oxygen atom. The oxygen atom is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to a methoxy group (-OCH3). The repeat unit is enclosed in brackets with a subscript of 6.
20	A polymer repeat unit consisting of a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one selenium atom. The selenium atom is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to a methyl group (-CH3). The repeat unit is enclosed in brackets with a subscript of 6.	A polymer repeat unit consisting of a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one methyl group. The methyl group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to another methyl group (-CH3). The repeat unit is enclosed in brackets with a subscript of 6.
21	A polymer repeat unit consisting of a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one vinylidene group (-C(=C(H)-S-)). This group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to a sulfur atom. The sulfur atom is bonded to another phenyl ring, which is further bonded to a hydrogen atom. The repeat unit is enclosed in brackets with a subscript of 3.	A polymer repeat unit consisting of a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one vinylidene group (-C(=C(H)-C6H4-H)). This group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to another phenyl ring, which is further bonded to a hydrogen atom. The repeat unit is enclosed in brackets with a subscript of 3.
22	A polymer repeat unit consisting of a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one vinylidene group (-C(=C(H)-N(H)-C6H4-CH3)). This group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to a nitrogen atom, which is bonded to a methyl group (-CH3). The repeat unit is enclosed in brackets with a subscript of 4.	A polymer repeat unit consisting of a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one vinylidene group (-C(=C(H)-O-C6H4-H)). This group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to an oxygen atom, which is bonded to another phenyl ring, which is further bonded to a hydrogen atom. The repeat unit is enclosed in brackets with a subscript of 4.
23	A polymer repeat unit consisting of two segments. The first segment is a polymer chain with a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one vinylidene group (-C(=C(H)-S-C6H4-H)). This group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to a sulfur atom. The second segment is a polymer chain with a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one vinylidene group (-C(=C(H)-N(H)-C6H4-H)). This group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to a nitrogen atom, which is bonded to a methyl group (-CH3). The entire unit is enclosed in brackets with a subscript of 2.	A polymer repeat unit consisting of two segments. The first segment is a polymer chain with a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one vinylidene group (-C(=C(H)-C6H4-H)). This group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to another phenyl ring. The second segment is a polymer chain with a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one vinylidene group (-C(=C(H)-O-C6H4-H)). This group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to an oxygen atom, which is bonded to another phenyl ring. The entire unit is enclosed in brackets with a subscript of 2.
24	A polymer repeat unit consisting of two segments. The first segment is a polymer chain with a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one vinylidene group (-C(=C(H)-S-C6H4-H)). This group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to a sulfur atom. The second segment is a polymer chain with a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one vinylidene group (-C(=C(H)-N(H)-C6H4-CH3)). This group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to a nitrogen atom, which is bonded to a methyl group (-CH3). The entire unit is enclosed in brackets with a subscript of 2.	A polymer repeat unit consisting of two segments. The first segment is a polymer chain with a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one vinylidene group (-C(=C(H)-O-C6H4-H)). This group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to an oxygen atom. The second segment is a polymer chain with a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one vinylidene group (-C(=C(H)-N(H)-C6H4-H)). This group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to a nitrogen atom, which is bonded to a methyl group (-CH3). The entire unit is enclosed in brackets with a subscript of 2.
25	A polymer repeat unit consisting of two segments. The first segment is a polymer chain with a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one vinylidene group (-C(=C(H)-S-C6H4-OCH3)). This group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to a sulfur atom, which is bonded to a methoxy group (-OCH3). The second segment is a polymer chain with a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one vinylidene group (-C(=C(H)-N(H)-C6H4-H)). This group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to a nitrogen atom, which is bonded to a methyl group (-CH3). The entire unit is enclosed in brackets with a subscript of 2.	A polymer repeat unit consisting of a central carbon atom bonded to two hydrogen atoms and one vinylidene group (-C(=C(H)-O-C6H4-H)). This group is bonded to a phenyl ring, which is further bonded to an oxygen atom, which is bonded to another phenyl ring. The entire unit is enclosed in brackets with a subscript of 4.

【0102】

\* \* 【表4】

25

26

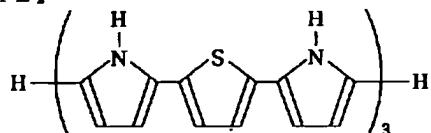
表 1

実施例	井戸層	障壁層
26		
27		
28		
29		
30		
31		
32		
33		

【実施例34】（オリゴマーが2種以上の共重合体）

【0103】

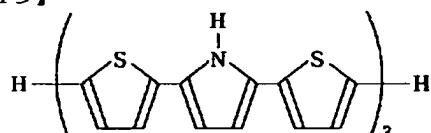
【化42】



で示される化合物(3)

【0104】

【化43】



で示される化合物(4)で示される分子構造内に含まれるチオフェンとピロールの組成比が異なるブロック共重合\*50

\* 合体オリゴマーの粉末をそれぞれ別の石英るつぼに入れ、真空槽内の加熱セルにセットした。さらにゲート電極として用いる金を真空蒸着法により30 nm表面に堆積させ、さらに絶縁膜として用いるSiO<sub>2</sub>をスパッタ法により300 nm堆積させた25 mm×40 mm×1 mmの合成石英板を真空槽内に入れて、真空引きを行なった。真空中度が10<sup>-9</sup> Torrまで到達したのちセルを

40 加熱して、ともに堆積速度が1 Å/min以下の条件で、各層の膜厚が10 nmになるよう交互に基板上に堆積させ、合計10層からなる積層薄膜を作製した。さらに作製した薄膜上にゲート電極またはドレイン電極となる金を30 nm蒸着し、図3に示すスタガーモード効果トランジスター素子を作製した。ここで10は石英基板、11はゲート電極、12は絶縁膜、13は10層からなる有機超格子層、14はソース電極、15はドレン電極である。

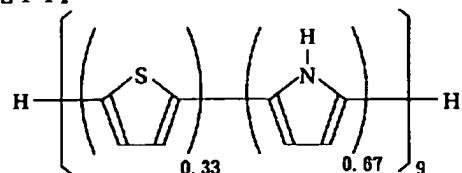
【0105】このセルに負電場を印加してFET特性の測定を行なったところ、図4に示される特性を得た。図4

27

において横軸はソース電極とドレイン電極間の電圧値、縦軸はソース電極とドレイン電極間の電流値を示す。またゲート電極への印加電圧は-40Vとした。ここで(IV)は本実施例により作製したFET素子の特性、(V)は

【0106】

【化44】



\*体(化合物(5))を半導体層として用いたスタガーモードFET素子の特性である。

【0107】図4に示されるように、本実施例で作製した有機超格子の方がランダム共重合体よりもFET特性が向上していることがわかった。

【0108】[実施例35~64]表2に示すように、一般式(I)、(II)または(III)で示される化合物の組合せを用い、実施例23と同様の方法で積層し、積層膜の電気伝導度の測定を行ったところ、いずれのばいもランダム共重合体薄膜の電気伝導度よりも特性が向上していることがわかった。

【0109】

【表5】

で示されるオリゴチオフェンピロールのランダム共重合\*

表

2

実施例	井戸層	障壁層
35		
36		
37		
38		
39		
40		
41		
42		

【0110】

※※【表6】

表 2

実施例	井戸層	障壁層
43		
44		
45		
46		
47		
48		
49		
50		

【0111】

\* \* 【表7】

31

32

表 2

実施例	井戸層	障壁層
51		
52		
53		
54		
55		
56		
57		

【0112】

\* \* 【表8】

33

表 2

34

実施例	井戸層	障壁層
58		
59		
60		
61		
62		
63		
64		

【実施例65】(单一成分から構成されるオリゴマーで混合比を変化させた薄膜を積層)

実施例1で使用した、化合物(1)および化合物(2)の粉末をそれぞれ別の石英るつぼに入れて、真空槽内の加熱セルにセットした。次にゲート電極として用いる金を30nm蒸着し、さらにその上に絶縁膜として用いるSiO<sub>2</sub>を300nm堆積させた25mm×40mm×1mmの合成石英板を真空槽内に入れて、真空引きを行なった。10<sup>-9</sup>Torrまで真空度が到達したのち、2つのセルを同時に加熱して基板上に化合物(1)と化合物(2)の混合薄膜を作製した。このとき化合物(1)と化合物(2)の混合比が2:8になるように各るつぼの温度を調整した。また膜厚は50nmとした。

【0113】次に2つのるつぼの温度を変更し、化合物(1)と化合物(2)の混合比が9:1になるように各るつぼの温度を調整したのち、混合比が2:8の薄膜上に堆積させて積層膜を作製した。なおこの層の膜厚は10nmとした。

\* 【0114】さらに上記の操作を繰り返して、混合比が2:8と9:1からなる10層の有機超格子を作製した。このばあい混合比2:8の層が障壁層、混合比9:1の層が井戸層になる。

【0115】次にこの10層積層膜の上にソース電極またはドレイン電極となる金を30nm蒸着し、図5に示すようにスターガー型FET素子を作製した。図5において20は基板、21はゲート電極、22は絶縁膜、23は障壁層、24は井戸層、25はソース電極、26はドレイン電極である。この素子のFET特性の測定を行なったところ、化合物(1)または化合物(2)単独薄膜のFETよりも特性が向上していることがわかった。

【0116】【実施例66～75】表3に示すように、一般式(I)、(II)または(III)で示される化合物の組合せを用い、実施例44と同様の方法で混合膜を積層し、積層膜の電気伝導度の測定を行なったところ、いずれのばあいもそれぞれの単独薄膜の電気伝導度よりも特性が向上しており、超格子形成による量子効果

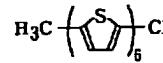
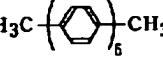
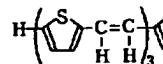
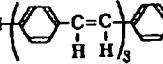
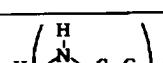
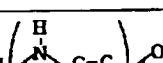
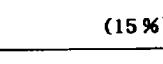
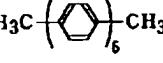
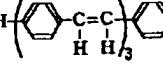
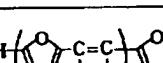
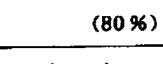
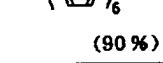
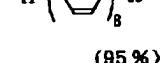
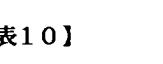
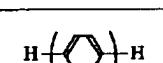
35

が出現していることがわかった。

【0117】

\*【表9】

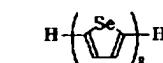
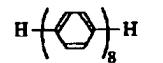
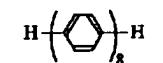
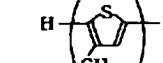
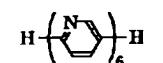
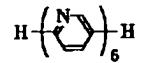
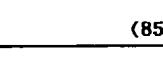
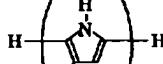
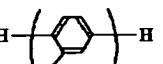
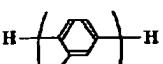
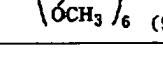
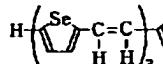
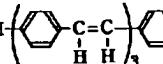
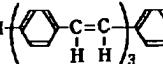
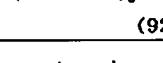
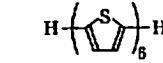
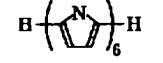
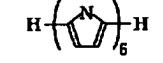
\* 表 3

実施例	井戸層		障壁層	
66		(90 %)		(10 %)
67		(90 %)		(10 %)
68		(85 %)		(15 %)
69		(95 %)		(5 %)
70		(90 %)		(10 %)
				(80 %)
				(20 %)
				(80 %)
				(20 %)
				(90 %)
				(10 %)
				(95 %)
				(5 %)

【0118】

\* \* 【表10】

\* 表 3

実施例	井戸層		障壁層	
71		(90 %)		(10 %)
				(97 %)
				(3 %)
72		(96 %)		(4 %)
				(85 %)
				(15 %)
73		(94 %)		(6 %)
				(97 %)
				(3 %)
74		(96 %)		(4 %)
				(92 %)
				(8 %)
75		(85 %)		(15 %)
				(90 %)
				(10 %)

## 【実施例76】(結晶超格子)

実施例2で示した、化合物(1)と化合物(2)の粉末を原料にした積層薄膜の作製時において、堆積時の基板温度を100°Cにしたところ、各層の結晶化度が90%に向上した。

★【0119】この積層膜を用いて、実施例2と同様の方法でスターガー型電界効果トランジスターを作製し、電気特性の測定を行ったところ実施例2のばあいよりも特性が向上した。これはキャリヤが移動する際のトラップサ

★50 イトになる結晶粒界の数が、結晶性の向上によって減少

37

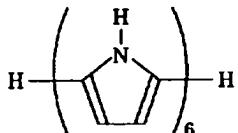
したことに起因すると考えられる。これより各薄膜層の結晶化度を向上させることによって、超格子の効果をより向上させることが可能となる。

【0120】

【実施例77】(エピタキシャル成長超格子)

【0121】

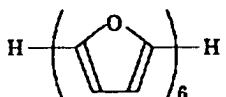
【化45】



で示されるオリゴピロール6量体(化合物(6))およ  
び

【0122】

【化46】

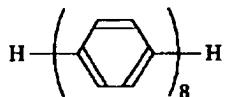


で示されるオリゴフラン6量体(化合物(7))を用いて、実施例5で述べた同様の方法にて積層薄膜を作製したところ、各層の結晶化度が98%である薄膜をうることができた。これらの化合物の格子定数の違いは約8%であるが、有機物特有のファンデルワールス力の効果にて疑似エピタキシャル成長していることがわかった。

【0123】【実施例78】(光化学分子内重合反応)  
15mm×15mm×3mmの大きさの臭化カリウム  
(KBr)001単結晶基板上に、有機分子線蒸着法により

【0124】

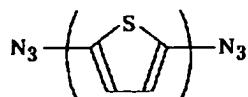
【化47】



に示される物質(化合物(8))を20nm堆積させたのち、その上に

【0125】

【化48】



に示される(化合物(9))を10nm積層させた。この操作を繰り返して10層からなる積層薄膜を作製した。この薄膜に波長351nmのエキシマーレーザー光(1パルスあたりのエネルギー: 1mJ/cm²)を光量の総計が5J/cm²となるように照射した。この薄膜に関して照射前後の赤外吸収スペクトルを比較したも

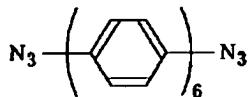
38

のを図6に示す。図6において(VI)が照射前、(VII)が照射後のスペクトルである。2300cm⁻¹のアジド基に帰属される吸収が大幅に減少しているのに比較して、1500cm⁻¹付近のアゾ結合に帰属される吸収が増加しているのがわかる。これから光照射によって化合物(9)が重合反応を起こしていることがわかった。

【0126】【実施例79】(光化学層間重合反応)  
15mm×15mm×3mmの大きさの臭化カリウム  
10 (KBr)001単結晶基板上に、有機分子線蒸着法により

【0127】

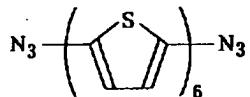
【化49】



に示される(化合物(10))を10nm堆積させたあと、その上に

20 【0128】

【化50】



に示される物質(化合物(11))を5nm積層させた。この操作を繰り返して20層からなる積層薄膜を作製した。この薄膜に波長248nmのエキシマーレーザー光(1パルスあたりのエネルギー: 1mJ/cm²)

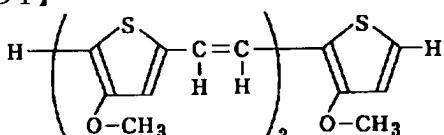
30 を光量の総計が4J/cm²となるように照射した。この薄膜に関して照射後の赤外吸収スペクトルを比較したものを図7に示す。2300cm⁻¹のアジド基に帰属される吸収が消失しているのに比較して、1500cm⁻¹付近のアゾ結合に帰属される吸収が大幅に増加している。これから光照射によって化合物(10)および化合物(11)が重合反応を起こしていることがわかった。

【0129】【実施例80】(有機HEMT素子)

3インチn型シリコン板上に、実施例1で用いた有機分子線蒸着法により化合物(1)を100nm堆積させたのち、その上に

【0130】

【化51】



で示されるメトキシオリゴチエニレンビニレンの3量体(化合物(12))を10nm堆積させて積層膜を作製した。つぎに積層膜上に通常の真空蒸着法を用いて厚さ

50

39

50 nmのアルミニウム電極を設けてゲート電極とし、また厚さ50 nmの金電極を設けてソース電極およびドレイン電極とした。このようにして図8に示すトランジスタ素子をえた。このばあいのチャンネル層は化合物(1)であり、メトキシオリゴチュニレンビニレン3量体はキャリヤ注入層として機能する。図8において30は基板、31はチャネル層として機能する化合物(1)薄膜、32キャリヤ注入層として機能する化合物(1)2薄膜、33はソース電極、34はゲート電極、35はドレイン電極である。

【0131】次に、この素子の電気特性を図9に示す。この図において、横軸はソース・ドレイン間電圧( $V_{DS}$ )であり、縦軸はソース・ドレイン間電流( $I_{DS}$ )である。ゲート電圧( $V_G$ )が0Vの時に、 $V_{DS}$ が大きくなても $I_{DS}$ はほとんど流れないが、正の $V_G$ を印加したときには大きな $I_{DS}$ が流れるようになる。しかも $V_{DS}$ が大きな領域では、 $I_{DS}$ の飽和が見られ、典型的なトランジスタの特性がえられた。従来の化合物(1)単独薄膜(膜厚500 nm)のみを活性層に用いたばあいの電気特性を図9中の点線で示すが、同じ $V_{DS}$ を印加したばあいでも、今回作製したものの方が大きな $I_{DS}$ が流れしており、より高キャリヤ移動度のトランジスタをうることができた。

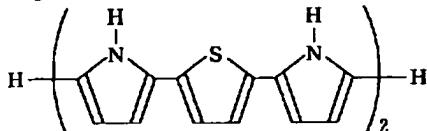
【0132】[実施例81] (有機結晶HEMT素子)  
実施例80で述べた薄膜の作製プロセスにおいて、堆積時の基板温度を100°Cにして製膜したところ、実施例80のばあいよりも結晶化度が向上し、結晶化度が86%である積層膜を作製することができた。この薄膜を実施例80のばあいと同様の方法にてFET特性の測定を行ったところ、さらにキャリヤ移動度が向上した素子を作製することができた。

【0133】[実施例82] (光変調素子)

20 mm×10 mm×1 mmのLaSF9基板上に金を30 nm蒸着したのち、この基板全体に前記の有機分子線蒸着法にて

【0134】

【化52】



で示されるオリゴチュニレンジビロール2量体(化合物(13))を100 nm蒸着し、さらに基板の中央部に通常の真空蒸着法にて金を30 nm蒸着した。この薄膜に2個のサファイア製の三角プリズムを押し付けて、図10に示す構造の素子をえた。図10において、40は化合物(13)からなる光導波路層、41は電極膜、42はカマボコ型アリズム、43は基板である。この片方のアリズムに波長が833 nmのレーザーダイオード光

40

を入射して薄膜中に光を導波させたのち、他方のアリズムで導波光を取り出した。

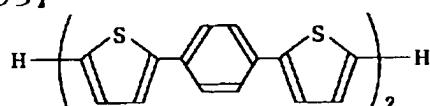
【0135】この素子中の金電極間に1 KHzの正弦波の交流電場を印加したところ、図11に示すように電場強度に対応して出力光が変化した。前記のとおり本方法によって光スイッチを作製することができた。

【0136】[実施例83] (光スイッチ素子)

20 mm×10 mm×1 mmのLaSF9基板上に金を30 nm蒸着したのち(図12(a))、前記の有機分子線蒸着法にて

【0137】

【化53】



で示されるオリゴフェニレンジチオフェンの2量体(化合物(14))を80 nm、化合物(13)を20 nmの積層膜を蒸着した(図12(b))。この積層膜に従来より知られているリソグラフィー技術を用いてマッハチェンダー素子のパターンを作製した(図12(c))。さらにこの上にスピンドルコート法によりシロキサンポリマー(菱電化成(株)製、商品名「ラダーポリマー」)を1 μmの膜厚に塗布したのち、再度図12の1に示す位置に金を30 nm蒸着し、マッハチェンダー型の導波路素子を作製した。図13に図12(d)のA-A線における断面図を示す。ここで導波路膜の断面は500 μm×300 μmとした。図12、13中の50は化合物(14)の光導波路膜である有機薄膜、51は金電極膜、52はシロキサンポリマー膜(絶縁膜)、53は基板を示す。

【0138】この素子の端面から波長833 nmのレーザーダイオード光を入射し、また前記金電極間に1 KHzの正弦波の交流電場を印加したところ、図14に示すように電場強度に対応して出力光の強度が変化した。前記のとおり本方法によって光スイッチを作製することができた。

【0139】[実施例84] (光双安定性素子)

20 mm×10 mm×1 mmの石英ガラス基板上に有機分子線蒸着法により、化合物(8)に示されるフェニレン8量体を20 nm堆積させたのち、その上に化合物(9)に示されるチオフェンの8量体を10 nm堆積させた。この操作を10回繰り返して2000 nmの厚さの有機超格子薄膜素子を作製した。この試料に対して垂直方向から、アルゴンイオンレーザーと色素レーザーを組み合わせてえた波長830 nmの連続発振レーザー光を照射し、透過光を高速フォトダイオードで検知した。また入射光は高速の光変調器で周波数1 GHzで高速変調し一部をトリガーとして取り出した。入射光のトリガートと透過光の出力をオシロスコープのX-Yに接続し、

41

リサーチュ图形をプロットしたところ、図15に示す双安定特性がえられた。このときの動作パワーはmWのオーダーであり、低きい値で高速応答の双安定素子がえられた。

## 【0140】

【発明の効果】本発明によるとπ共役系直鎖状オリゴマーを用いて有機超格子を作製し、この有機超格子材料を用いることによって、従来よりも高いキャリヤ移動度を有するトランジスタ、さらには導波路型光変調素子、マッハエンダー型光スイッチや光双安定素子などの非線形光学特性のすぐれた光デバイスを提供することが可能となった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 化合物(1)と化合物(2)からなる有機超格子のバンド構造の概念図である。

【図2】 化合物(1)と化合物(2)からなる有機超格子薄膜の紫外可視吸収スペクトルである。

【図3】 スタガーモード電界効果トランジスター素子の模式的断面図である。

【図4】 実施例23で述べた有機超格子薄膜のFET素子のトランジスター特性を示すグラフである。

【図5】 実施例44で述べた積層有機超格子薄膜を用

10

いたスタガーモード電界効果トランジスター素子の模式的断面図である。

【図6】 実施例57で述べた薄膜の赤外吸収スペクトルである。

【図7】 実施例58で述べた薄膜の赤外吸収スペクトルである。

【図8】 実施例59で述べたHEMT型電界効果トランジスター素子の模式的断面図である。

【図9】 実施例59で述べた有機超格子薄膜のHEMT素子のトランジスター特性を示すグラフである。

【図10】 プリズム結合型光変調素子の模式的断面図である。

【図11】 プリズム結合型光変調素子の光変調特性を示すグラフである。

【図12】 マッハエンダー型光スイッチの作製プロセスの概念図である。

【図13】 マッハエンダー型スイッチの模式的断面図である。

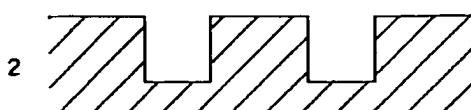
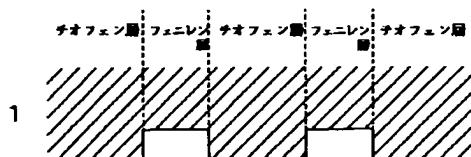
【図14】 マッハエンダー型光のスイッチの光変調特性を示すグラフである。

【図15】 光双安定素子の特性を示すグラフである。

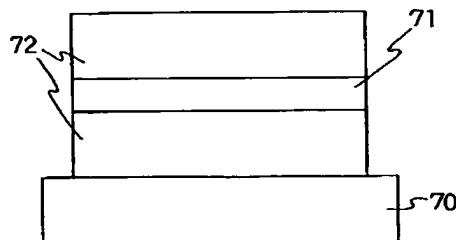
【図16】 従来の有機超格子の概略断面図である。

42

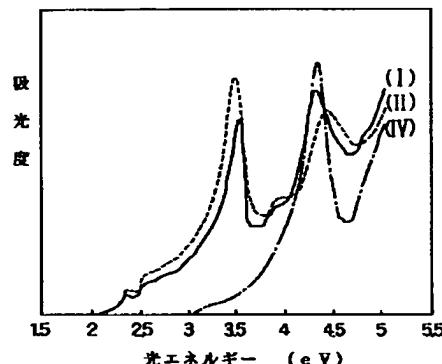
【図1】



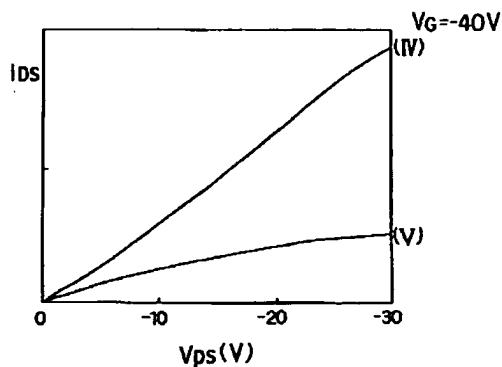
【図16】



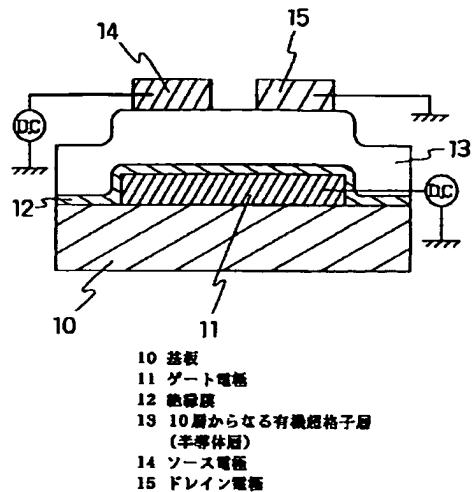
【図2】



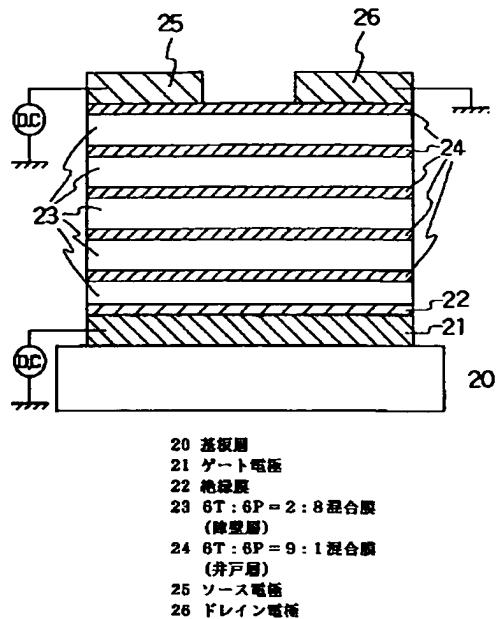
【図4】



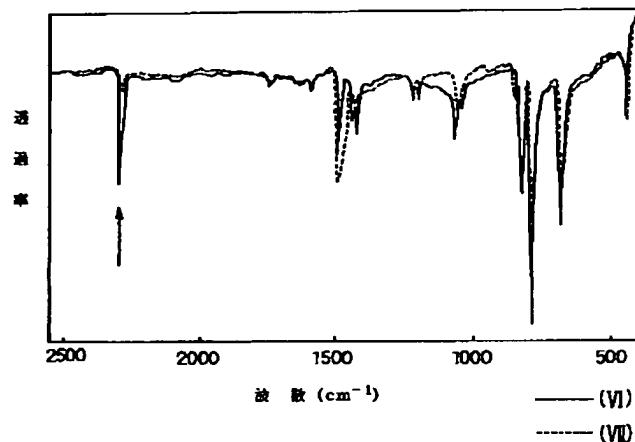
【図3】



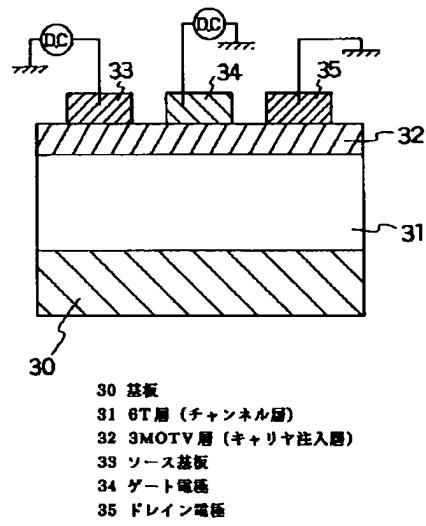
【図5】



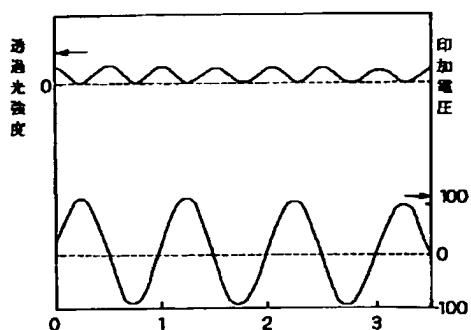
【図6】



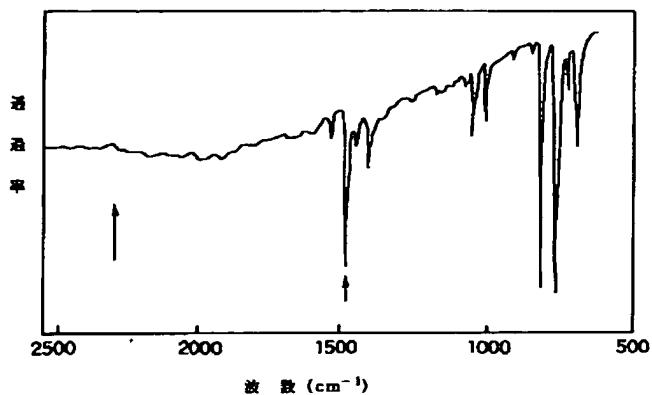
【図8】



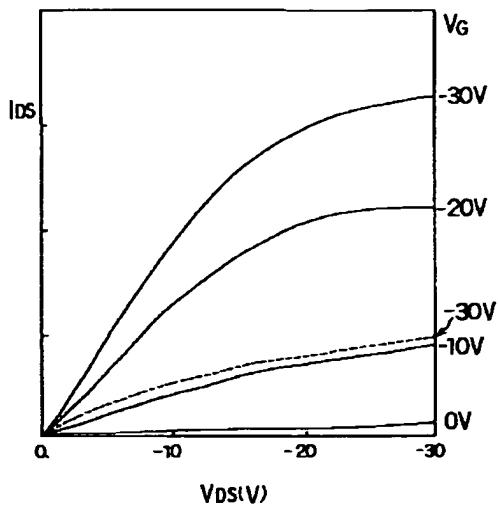
【図14】



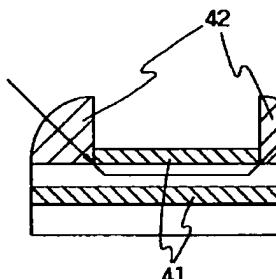
【図7】



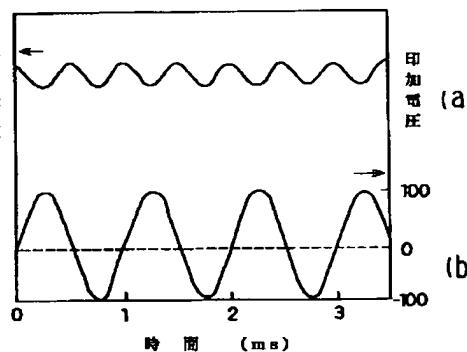
【図9】



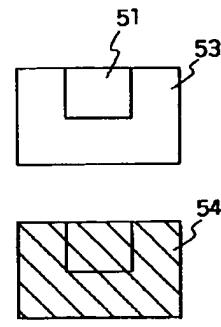
【図10】



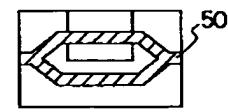
【図11】



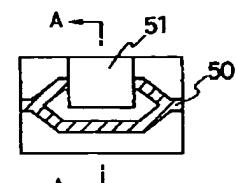
【図12】



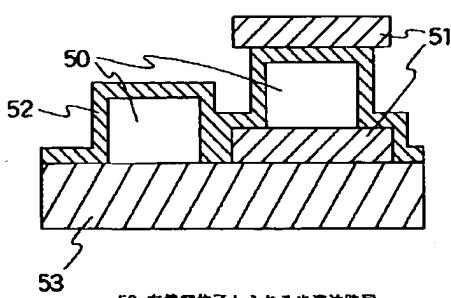
(c)



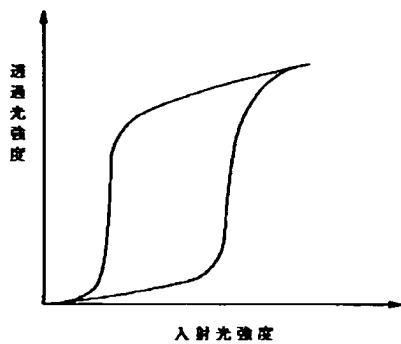
(d)



【図13】



【図15】



## フロントページの続き

(72)発明者 信時 英治  
尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機  
株式会社材料デバイス研究所内

(72)発明者 深田 千恵  
尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機  
株式会社材料デバイス研究所内

(72)発明者 中尾 之泰  
尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機  
株式会社材料デバイス研究所内